

硫黄—窒素三重結合を有するボロンジピロメテン色素の合成と光学特性

日大生産工 (院) ○久保田 聖矢
日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

蛍光性色素として知られるボロンジピロメテン (Boron-dipyrromethene: Bodipy) は、溶媒、pH などの外部環境に依らず高い蛍光特性を示すことから、生物学分野で蛍光プローブとして頻繁に利用されている。最近、その安定な蛍光特性が注目され、蛍光化学センサーを指向した分子開発に多く用いられている。化学センサーの基本原理は窒素や酸素などの非共有電子対を有する原子を反応点とし、特定の対象物質との相互作用により成り立つ。したがって、化学センサーの特性は反応点の電子状態によって決まり、新規な電子ドナー部位を反応点とするセンサーの分析挙動は非常に興味深いと考えられる。

我々はこれまでに硫黄—窒素 (S-N) 三重結合を有する λ^6 -スルファンニトリル類に焦点を当てて研究を展開しており、その過程で末端 N 原子の電子ドナー性および金属原子に対する配位能を明らかにしている¹⁾。このことから λ^6 -スルファンニトリル類は化学センサーにおける反応点として機能し得ると考えられ、末端 N 原子の電子ドナー性に特有の分析挙動を示すことが期待される。本研究では λ^6 -スルファンニトリルを化学センサーに応用することを目的とし、蛍光色素として頻用される Bodipy を同一分子内に有する新規化合物の合成を試みた。具体的な合成方法としては Scheme 1 に示した鈴木—宮浦クロスカップリング反応を利用した合成ルート計画した。今回、提案した合成ルートにより目的の化合物 **3** を得ることに成功したので以下に報告する。

2. 実験

2-1. 化合物 **1** の合成

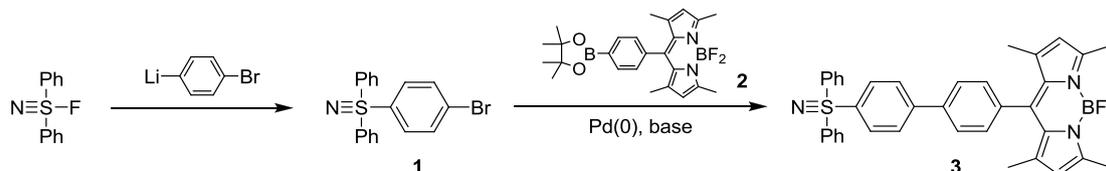
アルゴン雰囲気下、 -78°C に冷却した 1,4-ジブロモベンゼンの THF 溶液に 1 当量の *n*-BuLi を加えて 1 時間反応させた。その後、フルオロ (ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリルの THF 溶液を滴下し、さらに 16 時間攪拌した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム : メタノール = 9 : 1) で精製することで化合物 **1** の茶色固体を得た (収率 63%)。

2-2. 化合物 **1** を用いた鈴木—宮浦クロスカップリング反応の検討

アルゴン雰囲気下、化合物 **1**、フェニルボロン酸、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、炭酸カリウムを THF/ 水 (9/ 1) の混合溶媒に溶解し、 80°C で 24 時間反応させた。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム : メタノール = 9 : 1) で精製することで対応するビアリアル生成物 **4** の黄色固体を得た (収率 70%)。

2-3. 鈴木—宮浦クロスカップリングによる化合物 **3** の合成

化合物 **1** と既報の方法²⁾を用いて合成した化合物 **2**、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、炭酸カリウムを DMF/ 水 (9/ 1) の混合溶媒に溶解し、 80°C で 24 時間反応させた。TLC で反応終了を確認後、溶液を回収し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム : メタノール = 19 : 1) で精製することで化合物 **3** の赤色固体を得た (収率 75%)。



Scheme 1. Synthetic route of **3** from fluoro(diphenyl)- λ^6 -sulfanenitrile

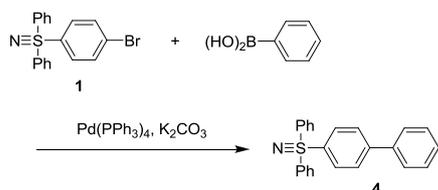
Synthesis and Optical Properties of Boron-Dipyrromethene Dyes with Sulfur-Nitrogen Triple Bond

Seiya KUBOTA and Takayoshi FUJII

3. 結果と考察

3-1. 化合物 **3** の合成

S-N 三重結合を有する化合物を基質とした鈴木-宮浦クロスカップリング反応は初の試みであるため、化合物 **3** の合成を目的とした予備実験として、パラジウム触媒存在下、化合物 **1** とフェニルボロン酸との反応を検討した (Scheme 2)。その結果、THF を溶媒とした際にはジアリール生成物 **4** が低収率でしか得られなかったが、反応溶媒に水を加えることで収率が著しく改善し、化合物 **4** を 70% の収率で得ることができた。このことから、反応系中において化合物 **1** の S-N 結合部位は触媒毒となることが示唆された。すなわち、溶媒に水を加えることで化合物 **1** の末端 N 原子が水分子と水素結合を形成し、パラジウム活性種に対する配位能が低下したのだと考えられる。



上記の結果を基に、化合物 **1** と **2** の鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行ったところ、目的の化合物 **3** を収率 75% で得ることに成功した。化合物 **3** の単結晶はクロロホルム/*n*-ペンタンの二液再結晶によって得られ、X 線構造解析によってその結晶構造を明らかにした (Figure 1)。化合物 **3** の硫黄-窒素結合長は 1.448(4) Å であり、一般的な硫黄-窒素二重結合よりも短いことから三重結合性を有していると考えられる。

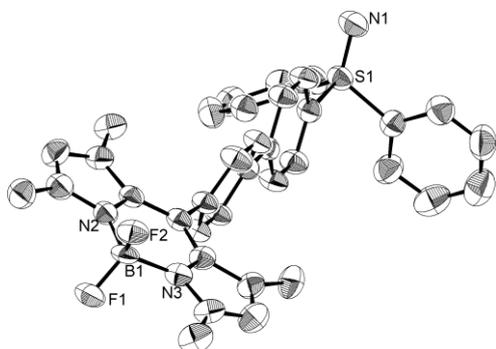


Figure 1. ORTEP drawing of **3** (50% probability ellipsoids). The solvent molecules, and H atoms are omitted for clarity.

3-2. 化合物 **3** の分光分析

化合物 **3** の紫外-可視吸収スペクトルを室温、ジクロロメタン中で測定したところ、230, 272, 503 nm に極大吸収をもつスペクトルが得られた。部分構造を有する化合物 **4** および **5** のスペクトルと比較することで、それぞれの吸収帯がベンゼン環 (230 nm)、ビフェニル部位 (272 nm)、Bodipy 部位 (503 nm) に起因することを明らかにした (Figure 1)。

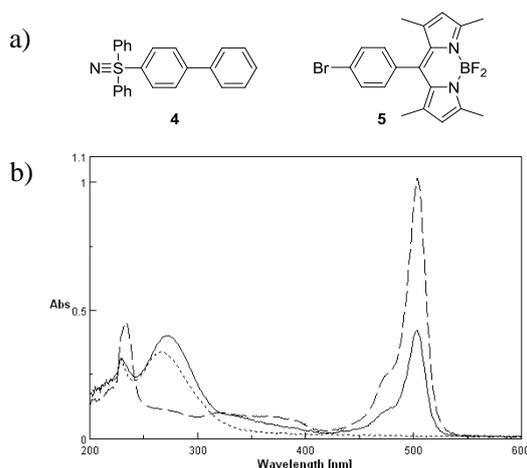


Figure 1. a) Chemical structure of **4** and **5**. b) Absorbance spectra of **3** (solid line), **4** (dotted line), and **5** (broken line) in CH_2Cl_2 at room temperature.

次に、蛍光スペクトルを測定したところ 517 nm に極大波長をもつスペクトルが得られた (Figure 2)。励起波長 (503 nm) との差であるストークスシフトは 14 nm と非常に小さく、Bodipy に特徴的な蛍光特性を示した。

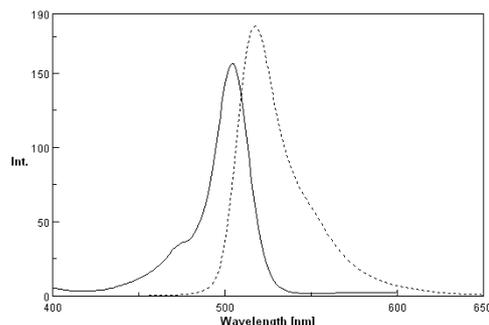


Figure 2. Excitation (solid line) and emission (dotted line) spectrum of **2** in CH_2Cl_2 at room temperature.

4. 参考文献

- 1) a) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Nakahod, T. Wakahara, T. Akasaka, *Inorganica Chimica Acta*, **2008**, 361, 2540. b) T. Fujii, M. Sakagami, and Y. Suzuki, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 813.
- 2) M. Koepf, A. Trabolsi, M. Elhabiri, J. A. Wytko, D. Paul, A. M. Albrecht-Gary, and J. Weiss, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1279.